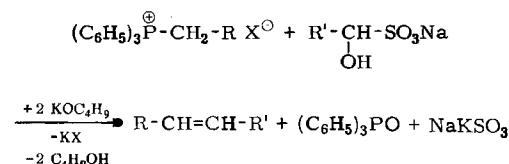


- [3] Andere Strukturvorschläge siehe [2] und R. C. Kerber, J. Org. Chem. 37, 1587 (1972).
- [4] Die für die Röntgen-Strukturanalyse benötigten Kristalle wurden durch vorsichtige Umkristallisation der thermisch instabilen Verbindung aus Essigester gewonnen. Zur Darstellung von (2) siehe [1].
- [5] H. Cole, Y. Okaya u. F. W. Chambers, Description and Manual for AXDA III. IBM Research Report No. RC2313.
- [6] A. J. C. Wilson, Nature 150, 151 (1942).
- [7] I. L. Karle u. J. Karle, Acta Crystallogr. 16, 969 (1963).
- [8] A. L. Bednowitz u. B. Post, Acta Crystallogr. 21, 566 (1966).
- [9] Y. Okaya u. A. L. Bednowitz, Acta Crystallogr. 22, 111 (1967).
- [10] L. E. Sutton: Interatomic Distances-Supplement. Spec. Publ. No. 18. The Chemical Society, London 1965.
- [11] International Tables for X-ray Crystallography, Vol. III. Kynoch Press, Birmingham 1962.

Die Wittig-Reaktion von Triphenyl-alkylen-phosphoranen mit Natrium- α -hydroxysulfonaten

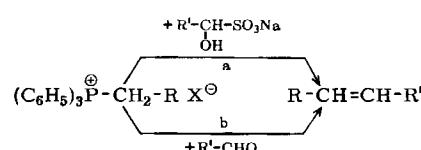
Von Gerhard Koszmehl und Bodo Bohn^[*]

Die Olefinsynthese nach Wittig aus Triphenyl-alkylen-phosphoranen und Aldehyden^[1] gelingt, wie wir jetzt fanden, auch aus diesen Phosphoranen und Natrium- α -hydroxysulfonaten (Aldehyd-Hydrogensulfat-Addukten) der aliphatischen, aromatischen und heterocyclischen Reihe. Gegenüber der normalen Wittig-Reaktion zeichnet sich die neue Reaktion, die unter den gleichen Bedingungen durchgeführt wird, durch allgemein höhere Ausbeuten und reinere Produkte aus. Diese werden in einer sterisch begünstigten, wenn nicht sogar stereospezifischen Reaktion gebildet und fallen oftmals sofort mit dem Schmelzpunkt der reinen *trans*- oder *all-trans*-Verbindung an. Der sterische Verlauf der Reaktion hängt sehr stark vom Lösungsmittel sowie von Art und Menge der eingesetzten Base ab. Mechanistische Untersuchungen sind im Gange.



Die besten Ergebnisse bezüglich des sterischen Verlaufs sowie der Ausbeute werden bei 1- bis 2-stündiger Umsetzung bei 60°C in wasserfreiem DMF unter Zusatz von 2.2 mol K-tert.-Butanolat erzielt. Der Anteil an *trans*- oder *all-trans*-Verbindung wurde außer durch den Vergleich der Schmelzpunkte durch IR- und NMR-Spektren sowie gaschromatographisch überprüft.

In einigen Fällen läßt sich ein stereobegünstigter oder stereoselektiver Ablauf der normalen Wittig-Reaktion durch zugesetztes NaHSO₃ erreichen, was auch durch den Zusatz von Li-Salzen bis zu einem gewissen Grade möglich ist^[2, 3].



[*] Prof. Dr. G. Koszmehl und Dipl.-Chem. B. Bohn
Institut für Organische Chemie der Freien Universität
1 Berlin 33, Thielallee 63-67

Tabelle 1 zeigt, daß bei der Umsetzung der Triphenyl-alkyl-phosphoniumsalze mit den Natrium- α -hydroxysulfonaten höhere Rohausbeuten und höhere Schmelzpunkte der Rohprodukte erhalten werden als bei Umsetzungen mit den Aldehyden.

Tabelle 1. Umsetzung von Triphenyl-alkylen-phosphoranen a) mit Natrium- α -hydroxysulfonaten und b) mit Aldehyden. Bedingungen: 1- bis 2-stündige Reaktion bei 60°C in DMF unter N₂.

R	X	R'	Roh-	Roh-	Fp
			Weg	Ausb.	Fp
				[%]	[°C]
C ₆ H ₅	Cl	C ₆ H ₅	a	91	125
C ₆ H ₅	Cl	C ₆ H ₅	b	{ 45 50 }	{ 122 ölig-fest }
H ₃ C—C ₆ H ₄	Br	H ₃ C—C ₆ H ₄	a	89	180
H ₃ C—C ₆ H ₄	Br	H ₃ C—C ₆ H ₄	b	79	150—170
H ₃ CO—C ₆ H ₄	Cl	O ₂ N—C ₆ H ₄	a	82	128—130
H ₃ CO—C ₆ H ₄	Cl	O ₂ N—C ₆ H ₄	b	43	129—130
H ₃ CO—C ₆ H ₄	Cl	O ₂ N—C ₆ H ₅ ^[b]	b	85	132—134
C ₆ H ₅	Cl	C ₆ H ₄ —CH=CH	a	60	148
C ₆ H ₅	Cl	C ₆ H ₄ —CH=CH	b	53	145—146
	Cl		a [c]	81	173—174
	Cl		b [d]	53	{ 165—167 85—110 }

[a] Fp der reinen *trans*- oder *all-trans*-Verbindung.

[b] Unter Zusatz von 1 oder 2 Äquivalenten NaHSO₃.

[c] Diese Verbindung wurde auch aus Triphenyl-thenyl-phosphoniumchlorid und NaO₃S—CHOH—CHOH—SO₃Na dargestellt; Roh-Ausb. 85%, Roh-Fp=171—172°C.

[d] Diese Verbindung wurde auch aus Triphenyl-thenyl-phosphoniumchlorid und (OHC—CHO)₃·2H₂O dargestellt; Roh-Ausb. 73%, Roh-Fp=154—165°C.

Bei der Umsetzung von Alkyl-diphenyl-oxophosphoranen, Alkylphosphonaten sowie Alkylphosphinaten mit Natrium- α -hydroxysulfonaten entstehen ebenfalls Olefine.

Eingegangen am 29. November 1972 [Z 758]

[1] G. Wittig, Angew. Chem. 68, 505 (1956).

[2] M. Schlosser u. K. F. Christmann, Liebigs Ann. Chem. 708, 1 (1967).

[3] M. Schlosser, K. F. Christmann u. A. Piskala, Chem. Ber. 103, 2814 (1970).

[4] M. Suzuki, Bull. Chem. Soc. Jap. 33, 406 (1960).

[5] R. Ketcham, D. Jambotkar u. L. Martinelli, J. Org. Chem. 27, 4666 (1962).

[6] S. Misumi u. M. Nakagawa, Bull. Chem. Soc. Jap. 36, 399 (1963).

[7] P. Ribereau u. P. Pastour, Bull. Soc. Chim. France 1969, 2076.

Nitril/Amin-Komproportionierung zu zwei Iminen^[**]

Von Hans-Dieter Scharf und Ludwig Kamm^[*]

Eine überraschend verlaufende, unkatalysierte Wasserstoffübertragung von Aminen mit α -Wasserstoffatom auf eine aromatische Nitrilgruppe unter Bildung zweier Iminofunktionen beobachteten wir beim Erhitzen des violetten

[*] Prof. Dr. H.-D. Scharf und Dipl.-Chem. L. Kamm
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
Aachen, Prof.-Pirlet-Straße 1

[**] Diese Arbeit wurde durch Sachmittel des Fonds der chemischen Industrie unterstützt.